

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-249644

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

G01N 5/02

(21)Application number : 11-054326

(71)Applicant : KEIOGIJUKU

(22)Date of filing : 02.03.1999

(72)Inventor : SHIRATORI TOKIAKI

(54) SCREENING METHOD FOR MOLECULES BY MOLECULE INTERVAL CONTROL MEMBRANE AND MOLECULE DISCRIMINATION APPARATUS USING THE METHOD

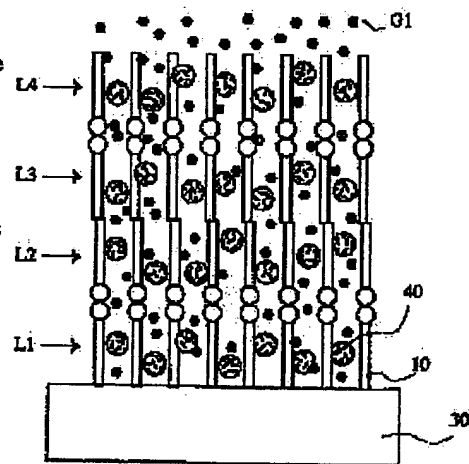
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily screen specific molecules.

SOLUTION: An LB membrane which uses arachidic acid molecules 10 as host molecules and which uses fullerene molecules 40 as guest molecules is formed on a substrate 30. The guest molecules function as spacers with reference to the host molecules, and they fulfill a function to expand the molecule interval between the host molecules. The interval between the host molecules can be controlled according to the size, the shape and the amount of the guest molecules which are used.

When these conditions are set properly, a molecule interval control membrane having an arbitrary host molecule interval can be formed as the LB membrane. The LB membrane has a function to adsorb gas molecules G1, and it displays a selective adsorption characteristic with reference to specific gas molecules according to the interval between the host molecules.

By making use of the selectivity of the adsorption characteristic, the gas molecules can be screened, and the selectivity can be applied to the molecule discrimination apparatus.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-249644
(P2000-249644A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 1 N 5/02

識別記号

F I

G 0 1 N 5/02

テームト* (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-54326

(22) 出願日 平成11年3月2日 (1999.3.2)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年9月4日 社
団法人電気学会開催の「社団法人電気学会化学センサシ
ステム研究会」において文書をもって発表

(71) 出願人 598121341

学校法人慶應義塾

東京都港区三田二丁目15番45号

(72) 発明者 白鳥 世明

神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号

慶應義塾大学理工学部物理情報工学科内

(74) 代理人 100091476

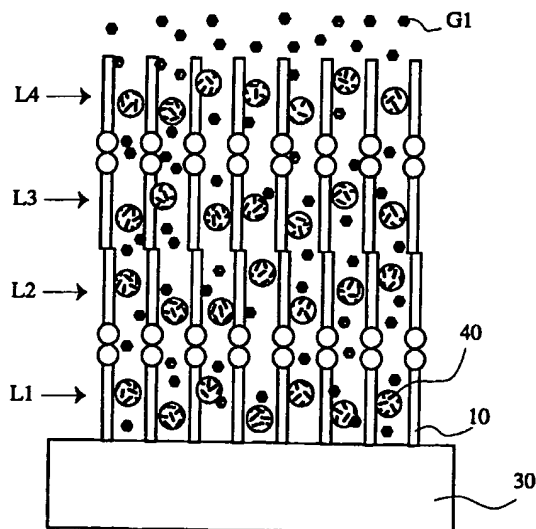
弁理士 志村 浩

(54) 【発明の名称】 分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法およびこの方法を用いた分子弁別装置

(57) 【要約】

【課題】 特定の分子に対するふるい分けを容易に行
う。

【解決手段】 基板30上に、アラキジン酸分子10を
ホスト分子とし、フラーレン分子40をゲスト分子とす
るLB膜を形成する。ゲスト分子は、ホスト分子に対す
るスペーサとして機能し、ホスト分子の分子間隔を広げ
る機能を果たす。ホスト分子の間隔は、用いるゲスト分
子の大きさ、形状、量によって制御することができ、こ
れらの諸条件を適宜設定することにより、任意のホスト
分子間隔をもった分子間隔制御膜をLB膜として形成す
ることができる。このLB膜は、ガス分子G1を吸着す
る機能を有するが、ホスト分子間隔に応じて、特定のガ
ス分子に対して選択的な吸着特性を示す。この吸着特性
の選択性を利用して、ガス分子のふるい分けを行うこと
ができ、分子弁別装置に応用することが可能になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜を形成する性質をもったホスト分子と、前記ホスト分子間に分散して存在する性質をもったゲスト分子と、を用意し、前記ホスト分子と前記ゲスト分子とを所定の分子数比で混合し、スペーサとして介在する前記ゲスト分子によって、前記ホスト分子間の分子間隔が制御される形態をもった分子間隔制御膜を形成し、この分子間隔制御膜における前記ホスト分子間の分子間隔に基づいて、対象分子をふるい分けることを特徴とする分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法。

【請求項2】 請求項1に記載の分子のふるい分け方法において、分子間隔制御膜への吸着の度合いに基づいて、対象分子のふるい分けを行うことを特徴とする分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法。

【請求項3】 請求項2に記載の分子のふるい分け方法において、分子間隔制御膜を水晶振動子の上に形成し、前記水晶振動子の発振周波数の変化量に基づいて、対象分子の吸着量を測定することを特徴とする分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の分子のふるい分け方法において、ゲスト分子の大きさもしくは形状、またはホスト分子とゲスト分子との分子数比に基づいて、ホスト分子間の分子間隔の制御を行うことを特徴とする分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法。

【請求項5】 特定の分子を選択的に吸着する性質をもった感応体と、この感応体に吸着した吸着分子の量を測定する吸着量測定手段と、を備え、前記感応体の表面には、ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜を形成する性質をもったホスト分子と、前記ホスト分子に化合することなしに前記ホスト分子間にほぼ均一に分散して存在する性質をもったゲスト分子と、が所定の分子数比で一様分散した状態を維持する感応膜が形成されており、この感応膜は、スペーサとして介在する前記ゲスト分子によって、前記ホスト分子間の分子間隔が制御される分子間隔制御膜を構成しており、前記ホスト分子間の分子間隔と前記吸着分子の量との相関関係に基づいて、前記吸着分子の弁別を行う機能を有することを特徴とする分子弁別装置。

【請求項6】 請求項5に記載の分子弁別装置において、水晶振動子の表面に分子間隔制御膜を形成することにより感応体を構成し、吸着量測定手段が、前記水晶振動子の発振周波数の変化量に基づいて、吸着分子の量を測定することを特徴とする分子弁別装置。

【請求項7】 請求項5または6に記載の分子弁別装置において、

ホスト分子間の分子間隔を異にする異なる分子間隔制御膜がそれぞれに形成された複数の感応体と、弁別対象となる種々の分子について予め求められた前記複数の感応体ごとの吸着特性をデータとして保持し、各感応体ごとに測定された吸着量と前記吸着特性との相関関係に基づいて吸着分子の弁別を行う弁別手段と、を備えることを特徴とする分子弁別装置。

【請求項8】 請求項7に記載の分子弁別装置において、

ゲスト分子の大きさもしくは形状、またはホスト分子とゲスト分子との分子数比を変えることにより、ホスト分子間の分子間隔を異にする異なる分子間隔制御膜を形成するようにしたことを特徴とする分子弁別装置。

【請求項9】 請求項5～8のいずれかに記載の分子弁別装置において、

弁別対象となる分子を含むサンプルガスを感応体に吹き付けるサンプルガス供給手段と、

感応体上の分子間隔制御膜に吸着したガス分子を洗浄するための洗浄用ガスを感応体に吹き付ける洗浄用ガス供給手段と、

を更に備え、これら両供給手段を選択的に動作させることができるようにしたことを特徴とする分子弁別装置。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の分子のふるい分け方法または分子弁別装置において、分子間隔制御膜をL B膜によって構成したことを特徴とする分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法または分子弁別装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法に関し、特に、L B膜などにおける分子間隔を任意の値に制御することにより、分子選択性をもった吸着膜を形成する技術に関する。本発明は、ガスセンサや匂いセンサをはじめとする分子弁別装置として応用が可能である。

【0002】

【従来の技術】 ガスセンサや匂いセンサは、通常、ガス分子や匂い分子を吸着する性質をもった感応膜を用い、この感応膜に対する分子の吸着現象に基づいてガスや匂いの検出を行っている。センサに利用可能な感応膜としては、生体膜に近い合成二分子膜やリン脂質膜、ガスクロマトグラフの固定相、セルロースやシクロデキストリンなどをキャスト法もしくはペインティング法により塗布した膜、などが知られており、個々の感応膜ごとにそれぞれ固有の感応性（吸着分子の選択性）を有する。すなわち、特定の感応膜は、特定のガス分子あるいは匂い分子に対しては、高い感応性（吸着性）を示すが、別な分子に対しては、顕著な感応性を示さないことが多い。

別言すれば、特定の感応膜は特定の分子のみをふるい分ける機能を有していることになる。したがって、たとえば分子Aからなるガスや匂いを検出するためのセンサを実現するためには、この分子Aに対して高い感応性を示す感応膜を見付け出し、この感応膜を用いて、専ら分子Aの検出の利用に供されるセンサを製造することになる。

【0003】感応膜に吸着した分子の量を測定するための手段としては、水晶振動子マイクロバランス法と呼ばれる方法が広く利用されている。この方法を利用するには、感応膜を水晶振動子の表面に形成すればよい。水晶振動子の固有発振周波数は、振動子全体の質量に応じて変化するため、水晶振動子上の感応膜に分子が吸着して質量が増加すると、この質量増加は、固有発振周波数の変動として検出することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、一般的なガスセンサや匂いセンサは、感応膜による分子のふるい分け機能を利用しており、特定の分子を検出するためには、当該特定の分子に対して高い感応性を示す感応膜が用いられている。しかしながら、どの分子に対してどの感応膜が高い感応性（吸着性）を示すか、という点についての系統的な解析は、現在のところ行われていないため、特定のガス分子や匂い分子を検出するためのセンサを製造する際には、過去の経験則を参考に試行錯誤的な実験を繰り返し、適切な感応膜を見つけ出す作業を行わざるを得ない。ところが、匂いのもとになる化学物質は、人工的に合成されたものまでも含めると無数に存在し、また、一方では、感応膜として機能する化学物質も膨大な数が存在する。したがって、特定の匂い分子だけをふるい分けることができる感応膜を見出すための作業は、極めて負担の重い作業になる。

【0005】そこで本発明は、特定の分子に対するふるい分けを容易に行うことができる方法を提供することを目的とし、また、そのようなふるい分け方法を利用した分子弁別装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】(1) 本発明の第1の態様は、ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜を形成する性質をもったホスト分子と、このホスト分子間にほぼ均一に分散して存在する性質をもったゲスト分子と、を用意し、ホスト分子とゲスト分子とを所定の分子数比で混合し、スペーサとして介在するゲスト分子によって、ホスト分子間の分子間隔が制御される形態をもった分子間隔制御膜を形成し、この分子間隔制御膜におけるホスト分子間の分子間隔に基づいて対象分子をふるい分け、この対象分子を物理的に分離したり、この対象分子の存在を認識したりできるようにしたものである。

【0007】(2) 本発明の第2の態様は、上述の第1の態様に係る分子間隔制御膜による分子のふるい分け方

法において、分子間隔制御膜への吸着の度合いに基づいて、対象分子のふるい分けを行うようにし、吸着効率の高い分子と低い分子とを分けることができるようにしたものである。

【0008】(3) 本発明の第3の態様は、上述の第2の態様に係る分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法において、分子間隔制御膜を水晶振動子の上に形成し、この水晶振動子の発振周波数の変化量に基づいて、対象分子の吸着量を測定するようにしたものである。

【0009】(4) 本発明の第4の態様は、上述の第1～第3の態様に係る分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法において、ゲスト分子の大きさもしくは形状、またはホスト分子とゲスト分子との分子数比に基づいて、ホスト分子間の分子間隔の制御を行うようにしたものである。

【0010】(5) 本発明の第5の態様は、特定の分子を選択的に吸着する性質をもった感応体と、この感応体に吸着した吸着分子の量を測定する吸着量測定手段と、により分子弁別装置を構成し、この感応体の表面には、ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜を形成する性質をもったホスト分子と、このホスト分子に化合することなしにホスト分子間にほぼ均一に分散して存在する性質をもったゲスト分子と、が所定の分子数比で一様分散した状態を維持する感応膜が形成されるようにし、しかも、この感応膜は、スペーサとして介在するゲスト分子によって、ホスト分子間の分子間隔が制御される分子間隔制御膜を構成するようにし、ホスト分子間の分子間隔と、実際に吸着された分子の量との相関関係に基づいて、実際に吸着された分子の弁別や同定を行うことができるようにしたものである。

【0011】(6) 本発明の第6の態様は、上述の第5の態様に係る分子弁別装置において、水晶振動子の表面に分子間隔制御膜を形成することにより感応体を構成し、吸着量測定手段が、水晶振動子の発振周波数の変化量に基づいて、吸着した分子の量を測定することができるようにしたものである。

【0012】(7) 本発明の第7の態様は、上述の第5または第6の態様に係る分子弁別装置において、ホスト分子間の分子間隔を異にする異なる分子間隔制御膜がそれぞれに形成された複数の感応体と、弁別対象となる種々の分子について予め求められた各感応体ごとの吸着特性をデータとして保持し、各感応体ごとに測定された吸着量とこの吸着特性との相関関係に基づいて吸着分子の弁別を行う弁別手段と、を設けるようにしたものである。

【0013】(8) 本発明の第8の態様は、上述の第7の態様に係る分子弁別装置において、ゲスト分子の大きさもしくは形状、またはホスト分子とゲスト分子との分子数比を変えることにより、ホスト分子間の分子間隔を異にする異なる分子間隔制御膜を形成するようにしたも

のである。

【0014】(9) 本発明の第9の態様は、上述の第5～8の態様に係る分子弁別装置において、弁別対象となる分子を含むサンプルガスを感応体に吹き付けるサンプルガス供給手段と、感応体上の分子間隔制御膜に吸着したガス分子を洗浄するための洗浄用ガスを感応体に吹き付ける洗浄用ガス供給手段と、を更に設け、これら両供給手段を選択的に動作させることができるようにしたものである。

【0015】(10) 本発明の第10の態様は、上述の第1～9の態様に係る分子弁別装置または分子弁別装置において、分子間隔制御膜をLB膜によって構成するようにしたものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図示する実施形態に基づいて説明する。

§1. 本発明に係る分子のふるい分け方法の基本原

本発明の基本原は、ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜を形成する性質をもったホスト分子と、このホスト分子間に分散して存在する性質（マクロ的に見て、ほぼ均一に分散するのが好ましい）をもったゲスト分子（ホスト分子に化合しない分子を用いるのが好ましい）と、を混合することにより分子間隔制御膜を形成し、この分子間隔制御膜によってガスや匂いの分子を吸着させる点にある。ここで、「分子間隔制御膜」とは、ゲスト分子をスペーサとして介在させることにより、ホスト分子間の分子間隔を制御するようにして形成された膜をいう。このような分子間隔制御膜は、たとえば、ラングミュア-ブロッジエット膜（Langmuir-Blodgett Membrane：以下、LB膜という）として形成することが可能であり、ここでは、LB膜として分子間隔制御膜を形成した実施形態を述べることにする。

【0017】はじめに、一般的なLB膜の作成方法の原理を述べておく。LB膜は、1934年にラングミュア氏とブロッジエット氏によって提案された単分子層からなる薄膜である。まず、膜の構成要素となる両親媒性物質をベンゼンやエーテルなどの溶媒に溶かした溶液を用意し、この溶液を水面上に滴下する。すると、溶媒は即座に蒸散し、図1に示すように、両親媒性物質の分子10が水相20の表面に一様に広がる。ここで、両親媒性物質の分子10は、一端が親水基、他端が疎水基からなる分子であるため、水面側に親水基が向くような配向性をもって水面上に配列される。図では、この分子10を、頭部11と軸部12とからなるマッチ棒のような形態で示しており、頭部11が親水基、軸部12の末端が疎水基からなる。水面上に浮かんだ多数の分子10に、水面方向にある程度の圧力をかけると、図1に示すように、多数の分子10が水面上に充填配置された状態となり、水面上に単分子膜が形成されることになる。

【0018】ここで、図2に矢印で示すように、基板3

0（たとえば、表面に疎水加工を施した金属板やガラス板）を、水面に対して垂直となるように差し込むと、水面上の単分子膜は基板30の表面側に移しとられ（疎水基側が基板30の表面側に付着する）、基板30上に単分子膜が形成されることになる。続いて、図3に矢印で示すように、基板30を水面から垂直上方に引き上げるようにすると、先程形成された第1層単分子膜L1の上に、第2層単分子膜L2が形成されるようになる。このとき、分子10の親水基と親水基とが付着するため、第2層単分子膜L2の配向性は第1層単分子膜L1の配向性とは逆になる。基板30をこのように上下運動させると、基板30上に単分子膜を次々と積層させてゆくことができる。図4は、第1層単分子膜L1～第4層単分子膜L4までの計4層を基板30上に累積させてなるLB膜の構造概念図である。このLB膜では、各分子10が、ファンデルワールス力によって結合している状態にあり、ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜が形成されることになる。もっとも、各分子間には化学結合しているわけではないので、物理的な外力を加えると、LB膜の層構造は崩壊してしまう。

【0019】このようなLB膜が、特定の分子を選択的に吸着する感応膜として機能することは既に知られている。特に、図4に示すような疎水基を外側表面にもつLB膜では、疎水性の強い一般的な匂い分子に対する吸着効率が高く、テルペン系のガス分子などの検出に利用されている。図5は、このようなLB膜にガス分子G1が吸着される状態を示す概念図である。図示のように、ガス分子G1は、LB膜を構成する個々の分子10の隙間に入り込んだ状態で吸着されることになる。ここで、特定のガス分子に対する吸着効率は、当該ガス分子の大きさや形状と、LB膜を構成する個々の分子の分子間隔との相関関係によって定まる。したがって、ある特定の分子から構成されるLB膜が、ある特定のガス分子に対して顕著な吸着特性を呈するのは、当該LB膜を構成する分子の分子間隔が、当該ガス分子の大きさや形状に適しているためと考えられる。

【0020】本願発明者は、このような考え方の下に、任意の分子間隔をもったLB膜を作成することができれば、任意のガス分子の吸着に適した感応膜が実現できることに着眼し、LB膜を形成するホスト分子間にスペーサとして機能するゲスト分子を導入することにより、ホスト分子の分子間隔制御が可能になることを見出した。たとえば、図6に示すように、両親媒性物質のホスト分子10に、何らかのゲスト分子40を混在させた状態で、両分子10、40を水相20の表面に一様に分散させる。すると、水相20の表面上には、ホスト分子10による単分子膜（厚みが1分子の膜）が形成されるが、ホスト分子10間には、ゲスト分子40が分散した状態となっているため、ホスト分子10の分子間隔は、図1に示す通常のLB膜作成時の分子間隔に比べると若

干大きくなる。

【0021】水面上に形成されたこのような薄膜を基板30上に移しとって累積させると、図7の概念図に示すような構造をもったLB膜が得られることになる。この図7に示すLB膜は、図4に示すLB膜と同様に全4層の単分子膜から構成されているが、各層におけるホスト分子10の分子間隔は、スペーサとして機能するゲスト分子40の介在により若干広がっている。このように、ホスト分子10の分子間隔が異なると、ガス分子に対する吸着特性、すなわち、感応膜としての各ガス分子に対する感応性が変わってくる。本願明細書では、上述したように、スペーサとして機能するゲスト分子によってホスト分子の分子間隔が制御された膜のことを分子間隔制御膜と呼んでいる。

【0022】この分子間隔制御膜の特徴の一例を示せば、たとえば、図5に示す通常のLB膜では、表面に位置する第4層単分子膜L4においてのみガス分子G1の吸着が行われていたのに対し、図8に示す分子間隔制御膜では、表面に位置する第4層単分子膜L4から深部の第1層単分子膜L1に至るまで、ガス分子G1の吸着が行われている。結局、分子間隔制御膜を用いることにより、ガス分子G1に対する感応性は格段に向上することになる。また、ガス分子G1よりも若干大きい（あるいは、吸着しにくい形状を有するため）、図5に示す通常のLB膜では吸着が行われなかったガス分子であっても、図8に示す分子間隔制御膜では吸着されることがありうる。また、図9に示すように、非常に大きなガス分子G2については、このゲスト分子40をスペーサとして用いた分子間隔制御膜であっても吸着は行われな

かもしれないが、図示のゲスト分子40よりも更に大きな分子をスペーサとして用いた分子間隔制御膜では吸着される可能性が出てくる。

【0023】もちろん、ゲスト分子40の大きさを大きくすればするほど、吸着可能なガス分子の種類が必ず増える、というわけではない。ホスト分子10の分子間隔が大きくなると、小さなガス分子にとっては出入りの自由度が高くなり、吸着と共に脱着も頻繁に起こる可能性もある。また、吸着の度合いは、ホスト分子やガス分子の形状によっても影響を受けるものと考えられる。したがって、現時点では、ホスト分子10の分子間隔と、種々のガス分子についての吸着効率との関係を系統的に定義することは困難である。ただ、ホスト分子10の分子間隔を任意に制御した分子間隔制御膜を形成することができれば、少なくとも、種々のガス分子に対する吸着特性の異なる複数種類の感応膜を容易に作成することが可能になる。

【0024】従来の一般的なLB膜の作成原理では、異なる分子間隔をもった複数通りのLB膜を作成しようとすれば、LB膜を構成する分子を変えるしか方法がなかった。しかしながら、LB膜を構成する分子は、両親媒

性物質の分子に限定されるため、一般的には特定の有機分子に限定されてしまう。これに対して、本発明に係る分子間隔制御膜を作成する上では、ゲスト分子自身は膜を形成する性質をもった分子に限定されることはないの

で、選択の自由度はより広がることになる。しかも、ホスト分子の分子間隔は、ゲスト分子の大きさだけでなく、形状にも左右されるため、同じ分子量をもったゲスト分子であっても、分子形状が異なれば、ホスト分子の分子間隔を異ならせることができるので、選択の自由度は更に広がることになる。また、全く同一のゲスト分子を用いた場合であっても、その混合量が異なれば、やはりホスト分子の分子間隔を異ならせることができる。たとえば、ホスト分子：ゲスト分子の比率を、1：0.1とした分子間隔制御膜と、1：0.2とした分子間隔制御膜とでは、ホスト分子の分子間隔が異なり、ガス分子に対する吸着特性も異なってくる。したがって、ホスト分子およびゲスト分子として全く同一の物質を用いたとしても、両分子の混合比を変えることにより、複数通りの吸着特性をもった感応膜を作成することが可能になり、バリエーションは非常に豊かになる。

【0025】以上、LB膜を利用して本発明に係る分子間隔制御膜を作成する例を述べたが、本発明に係る分子間隔制御膜は、必ずしもLB膜によって構成する必要はない。本発明で用いるホスト分子は、ほぼ均一な分子間隔を維持しながら膜を形成する性質をもった分子であればよく、また、ゲスト分子は、このホスト分子に化合することなしに、ホスト分子間にほぼ均一に分散して存在する性質をもった分子であればよい。要するに、本発明による分子間隔制御膜は、このようなホスト分子とゲスト分子とを所定の分子数比で混合し、スペーサとして介在するゲスト分子によって、ホスト分子間の分子間隔が制御される形態をもった膜となっていれば、どのような方法で形成した膜でもかまわない。

【0026】本発明の基本的な技術思想は、上述した分子間隔制御膜を用いて、対象となる分子（ガス分子、匂い分子など）をふるい分ける点にある。このふるい分けは、上述したように、分子間隔制御膜におけるホスト分子間の分子間隔に基づいて行うことができ、より具体的には、対象となる分子の分子間隔制御膜への吸着の度合いに基づいて行うことができる。ここで、「ふるい分け」とは、「特定の分子を物理的に分離する」という第1の意味とともに、「対象となる分子を弁別あるいは認識する」という第2の意味をもっている。

【0027】たとえば、図8および図9に示された分子間隔制御膜では、ガス分子G1は吸着されるが、ガス分子G2は吸着されない。したがって、ガス分子G1、G2の双方を含んだ混合ガスを、この分子間隔制御膜からなるフィルタなどに通せば、ガス分子G1のみがフィルタで吸着され、ガス分子G2はそのまま通り抜けることになる。したがって、ガス分子G1とガス分子G2とを

物理的に分離することが可能になる。これは上述した第1の意味によるふり分けである。

【0028】一方、図8および図9に示された分子間隔制御膜を用いれば、未知のガス分子Xがサンプルガスとして与えられた場合に、このガス分子Xが、ガス分子G1であるのか、ガス分子G2であるのか、を弁別することも可能である。具体的には、サンプルガスとして与えられたガス分子Xを分子間隔制御膜に吹き付け、この分子間隔制御膜の重量変化を測定すればよい。分子間隔制御膜の重量が増加していれば、その増加は、吸着されたガス分子G1に基づくものであるため、サンプルガスの成分はガス分子G1であると特定でき、重量増加がなければ、サンプルガスの成分はガス分子G2であると特定できる。これは上述した第2の意味によるふり分けである。後述する分子弁別装置は、このような原理により、分子の弁別を行う装置である。

【0029】§2. 具体的な実験結果

ここでは、本発明に係る分子のふり分け方法の有効性を裏付けるための実験結果について述べる。はじめに、本願発明者が実際に作成した分子間隔制御膜の一例を述べる。この分子間隔制御膜は、ホスト分子としてアラキジン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$)、ゲスト分子としてフラレン(C_{60})またはピロール(NHCH:CHCH:CH)を用いている。アラキジン酸は、代表的なLB膜形成有機物質として知られており、また、フラレンは、炭素原子60個をサッカーボール型に配列した分子構造をもつ物質として知られている。アラキジン酸のみからなるLB膜では、分子占有面積が0.22nm²程度であるが、このアラキジン酸をホスト分子、フラレンをゲスト分子としたLB膜では、分子占有面積を0.32nm²程度にまで広げることが可能になった。ここで、分子占有面積は、膜1層分の表面積を、当該層に含まれるホスト分子数で除した数であり、ホスト分子の分子間隔を示すパラメータとなる。

【0030】本願発明者は、アラキジン酸をホスト分子、フラレンをゲスト分子とする分子間隔制御膜を、LB膜の作成方法と同様の手法を用いた次のような方法で作成した。まず、ベンゼンからなる溶媒に、所定の分子数比で混合したアラキジン酸(ホスト分子)とフラレン(ゲスト分子)を溶かし、この溶液を水面上に滴下する。たとえば、ホスト分子:ゲスト分子の分子数比を1:1とする場合には、溶媒1リットル中に、0.005モルのアラキジン酸と、同じく0.005モルのフラレンを溶かした溶液を作成し、水面上に滴下すればよい。これにより、水面上には、図6に示すような膜が形成される。続いて、この液面にLB膜を形成するための基板を挿入したり、引き上げたりする操作を行うことになるが、この基板として、両面にそれぞれ銀電極が形成された円盤状の水晶振動子(A-T-cutの水晶振動子:共振周波数10.16MHz)を用いた。この水晶

振動子上の銀電極は、あらかじめヘキサメチルジシラザン($(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)に24時間浸すことにより、表面に疎水処理を施しておいた。また、LB膜の作成工程中、水相の超純水の抵抗値は18MΩ、水温は終始13°Cに維持し、LB膜の累積時の表面圧力は、25mN/mとした。

【0031】このような方法で、累積層数が20となるような分子間隔制御膜(図7に示すような累積構造により、第1層単分子膜L1~第20層単分子膜L20に至るまでの20層を含むLB膜)を形成した。実際には、フラレンをゲスト分子として用いた分子間隔制御膜と、ピロールをゲスト分子として用いた分子間隔制御膜とをそれぞれ作成し、更に、ホストに対するゲストの分子数比を種々変えた複数通りの分子間隔制御膜を作成した。図10は、このような複数通りの分子間隔制御膜について、原子間力顕微鏡を利用して分子占有面積(ホスト分子となるアラキジン酸の分子占有面積)を測定した結果を示すグラフである。横軸はホストに対するゲストの分子数比を示し、縦軸は分子占有面積を示しており、グラフAはゲスト分子としてフラレンを用いた場合の結果、グラフBはゲスト分子としてピロールを用いた場合の結果を示す。

【0032】このグラフからわかるとおり、同一のゲスト分子を用いたとしても、ホスト分子に対するゲスト分子の割合を高めてゆくと、ホスト分子の分子占有面積は増加してゆく。別言すれば、ゲスト分子の比率を増やすと、ホスト分子の分子間隔は大きくなってゆく。もちろん、ゲスト分子の比率をある程度以上に増加させると、ホスト分子による膜形成が阻害され、LB膜が形成されなくなることが予想されるが、本願発明者の行った実験によれば、ホストに対するゲストの分子数比が、小型のピロール分子の場合には1.5程度まで、大型のフラレン分子の場合には1程度までは、何ら支障なくLB膜の形成が可能であった。結局、ゲスト分子の比率を変化させることにより、ホスト分子の分子占有面積を0.22~0.32nm²の範囲で変えることができた。

【0033】なお、上述したLB膜を水晶振動子上に形成したのは、このLB膜に吸着したガス分子の量を、水晶振動子マイクロバランス法を用いて測定できるようにするためである。図11は、円盤状の水晶振動子51の両面に、それぞれ銀電極52、53を形成し、これら両電極間に発振回路60から電圧を供給することにより、水晶振動子51を固有の振動周波数fで振動させ、発振回路60によってこの周波数fを検出する原理を示す図である。ここで、固有の振動周波数fは、水晶振動子51全体の質量に応じて決定される。前述したように、分子間隔制御膜としてのLB膜は、銀電極52、53上に形成されることになるので、このようなLB膜が両面に形成された状態において、水晶振動子51は固有の振動周波数fで振動することになる。ところが、ガス分子が

L B膜に吸着すると、水晶振動子51全体の質量が増加することになり、固有の発振周波数が変化する（質量の増加に伴い、発振周波数は減少する）。したがって、発振周波数の変化量が、吸着したガス分子の量に相当することになる。

【0034】図12は、アラキジン酸をホスト分子、フラーレンをゲスト分子とする分子間隔制御膜を、図11に示す円盤状の水晶振動子51上に形成し（累積層数は20層）、特定のガス分子の吸着特性を調べた結果を示すグラフである。具体的には、 α -pineneなるテルペン系炭化水素からなるガス分子についての吸着特性を調べた。横軸は吸着開始時点をとしたときの時間（sec）を示し、縦軸は水晶振動子の固有振動の周波数シフト Δf （Hz）を示している。ここで、グラフA、B、Cは、ホストに対するゲストの分子数比を、それぞれ0、0.55、1とすることにより得られた分子間隔制御膜を用いた結果を示すグラフである。いずれのグラフにおいても、時間とともに周波数シフト Δf の絶対値が増加しており、分子間隔制御膜に徐々にガス分子が吸着し、質量が増加していく様子が示されている。ただ、その吸着特性は、グラフA、B、Cでそれぞれ異なっており、ゲストの分子数比が大きい分子間隔制御膜ほど、別言すれば、ホストの分子占有面積（分子間隔）が大きい分子間隔制御膜ほど、吸着効率が高くなっている。これは、 α -pineneなるガス分子が、ホストとなるアラキジン酸の分子間隔が大きくなるほど、より吸着されやすい大きさおよび形状を有しているためと考えられる。

【0035】図13は、分子間隔制御膜（LB膜）を構成する単分子層の累積層数が吸着特性にどのような影響を与えるかを調べる実験結果を示すグラフである。図8には、累積層数が4であるLB膜の概念図が示されているが、ここでは、この累積層数を1～30に変化させた様々な分子間隔制御膜を作成し、それぞれについての吸着特性を調べてみた。アラキジン酸をホスト分子、フラーレンをゲスト分子とする点は、上述の例と全く同様である。ホストに対するゲストの分子数比が、0.1の場合と1の場合との2通りについて、それぞれ別々の結果を測定した。横軸は単分子層の累積層数を示し、縦軸は、吸着開始時点から20分後における水晶振動子の固有振動の周波数シフト Δf （Hz）を示している。ここで、グラフAはゲストの分子数比を0.1にした分子間隔制御膜についての結果を示し、グラフBはゲストの分子数比を1にした分子間隔制御膜についての結果を示す。いずれの場合も、累積層数の増加とともに、周波数シフト Δf の絶対値が増加する傾向を示しており、累積層数が多くなるほど吸着効率が向上することがわかる。

【0036】これは、図8に示すように、スパーサとして機能するゲスト分子により、ホスト分子間の間隔が広がると、ガス分子が深部の単分子膜にまで浸透しやすくなるためである。ただ、グラフA、Bを比較すると、グ

ラフBでは、累積層数の増加とともに周波数シフトも大きく変化しているが、グラフAでは、累積層数が10を過ぎたあたりから、周波数シフトの変化が緩慢になってくる。これは、ゲストの分子数比が0.1程度では、ホスト分子の分子占有面積（分子間隔）が十分に確保できていないため、ガス分子が深部の層まで十分に浸透してゆかないためと思われる。

【0037】図14は、互いにホストの分子占有面積が異なる分子間隔制御膜がそれぞれ表面に形成された複数通りの水晶振動子を用いて、3種類のガス分子についての吸着特性を調べた結果を示すグラフである。各水晶振動子上に形成された分子間隔制御膜は、いずれもアラキジン酸をホスト分子、フラーレンをゲスト分子とするLB膜であるが、ホストに対するゲストの分子数比をそれぞれ変えることにより、ホストの分子占有面積（分子間隔）が0.22～0.32 nm²の範囲でそれぞれ異なるようにしてある。横軸はホストの分子占有面積（nm²）を示し、縦軸は、吸着開始時点から20分後における水晶振動子の固有振動の周波数シフト Δf （Hz）を示している。ここで、グラフAは、一般にスパイスの香として知られている β -caryophylleneについての結果であり、グラフBは、一般にひのきの香として知られている α -pineneについての結果であり、グラフCは、一般にレモンの香として知られているlimoneneについての結果である。

【0038】この図14に示すグラフの全般的な傾向としては、ホストの分子占有面積（分子間隔）が大きくなればなるほど、周波数シフト Δf の絶対値が大きくなり、吸着効率が向上する、ということが言える。ただ、細かな特徴を見てゆくと、たとえば、グラフCでは、分子占有面積が0.28を越えたあたりから、吸着効率の急激な向上が見られるが、分子占有面積が0.30を越えると、逆に、吸着効率が低下するという現象が見られる。また、 α -pinene（グラフB）の分子とlimonene（グラフC）の分子とは、互いに同一の分子量（136.24）を有するガス分子である。このように分子量が同じであるにもかかわらず、吸着効率に差が生じた理由は、両者の分子形状に差があるためである。このように、同一の分子間隔制御膜に対するガス分子の吸着特性は、当該ガス分子の大きさ（分子量）だけに依存するわけではなく、形状にも依存することになる。

【0039】同様に、ホストの分子占有面積（分子間隔）は、ゲスト分子の大きさ（分子量）だけに依存するわけではなく、形状にも依存することになる。また、ホスト分子とゲスト分子との分子数比によっても、ホストの分子占有面積は左右される。結局、ホスト分子として用いる物質に複数の選択枝があり、ゲスト分子として用いる物質にも複数の選択枝があり、更に、ゲスト分子のホスト分子に対する分子数比にも複数の選択枝があり、これらの選択枝を適宜選ぶことにより、ホスト分子間の

分子間隔が様々な分子間隔制御膜をシステマティックかつ容易に作成することが可能になる。しかも、各分子間隔制御膜ごとに、それぞれ特定のガス分子に対する固有の吸着特性が存在することになり、このような吸着特性の相違を利用して、分子のふるい分けが可能になる。

【0040】§3. 本発明に係る分子弁別装置

続いて、これまで述べてきた分子のふるい分け方法を利用した分子弁別装置の構成および動作について述べる。前述したように、本発明に係る分子間隔制御膜は、特定の分子を選択的に吸着する性質をもった感応膜として機能することになるが、この感応膜に吸着した吸着分子の量を測定する吸着量測定手段を設けておけば、吸着特性に関しての定量的なデータを得ることができる。吸着量測定手段としては、§2で述べたように、水晶振動子を用いるのが好ましい。すなわち、水晶振動子の表面に分子間隔制御膜を形成しておくようにすれば、この水晶振動子の固有振動数の周波数シフト Δf として、吸着した分子の量を定量的に求めることができる。ここで、この定量的なデータとして得られた吸着分子の量と、感応膜を構成する分子間隔制御膜におけるホスト分子間の分子間隔との相関関係を考慮すれば、実際に感応膜に吸着した分子の弁別を行うことが可能である。

【0041】たとえば、3本の瓶を用意し、第1の瓶に β -caryophylleneを充填し、第2の瓶に α -pineneを充填し、第3の瓶にlimoneneを充填したとする。このとき、各瓶内に、それぞれの分子を含む溶液を用意するようにし、各瓶内には各溶液から蒸発したガス分子が飽和蒸気圧で充填した状態になるようにする。次に、全く同一の感応膜が形成された3個の感応体を用意し、これらをそれぞれの瓶に挿入し、各ガス分子を所定時間にわたって吸着させる。この感応体が、たとえば、図14のグラフにおける分子占有面積 0.30 nm^2 に相当する吸着特性を有していたとすれば、 β -caryophylleneが充填された第1の瓶に入れた感応体については、周波数シフト $\Delta f = -150$ 程度の結果が得られ、 α -pineneが充填された第2の瓶に入れた感応体については、周波数シフト $\Delta f = -300$ 程度の結果が得られ、limoneneが充填された第3の瓶に入れた感応体については、周波数シフト $\Delta f = -550$ 程度の結果が得られる。

【0042】これらの結果を予めデータとして保持しておけば、未知のガス分子Xが、 β -caryophyllene、 α -pinene、limoneneのいずれであるかを弁別することが可能である。すなわち、このガス分子Xが飽和蒸気圧で充填された瓶を用意し、この瓶内に前述の感応体を所定時間だけ入れて吸着させ、周波数シフト Δf を測定し、この測定結果を予め用意しておいたデータと照らし合わせれば、ガス分子Xの同定が可能になる。たとえば、周波数シフト $\Delta f = -550$ との結果が得られれば、ガス分子Xはlimoneneであるとの同定結果が得られる。

【0043】もっとも、上述した同定方法では、予め準

備段階として、 β -caryophyllene、 α -pinene、limoneneについてのデータを採取した上で、この準備段階と全く同一の条件で、全く同一の感応体を用いて、ガス分子Xについてのデータ採取を行わねばならない。ガス分子Xが飽和蒸気圧で提供されなかったり、準備段階とは別な感応体を用いてガス分子Xについてのデータ採取を行ったり、準備段階とは異なる吸着時間で測定を行ったりした場合には、準備段階で採取したデータをそのまま用いることはできなくなってしまう。

【0044】そこで、より汎用性をもった同定作業を可能とするためには、複数の異なる感応体を用いた分子弁別装置を用いるのが好ましい。すなわち、ホスト分子間の分子間隔を異にする異なる分子間隔制御膜がそれぞれ形成された複数の感応体を用いた分子弁別装置を用意しておき、準備段階で、弁別対象となる種々の分子について予め求められた各感応体ごとの吸着特性をデータとして採取しておき、実際の弁別時には、各感応体ごとに測定された吸着量と、予めデータとして採取しておいた吸着特性との相関関係に基づいて、吸着分子の弁別を行うようにすればよい。

【0045】図15は、このような複数の感応体を備えた分子弁別装置の実施形態を示す構成図である。スリーブ100は、筒状の外囲器であり、この中に8個の感応体101~108（図には3個のみしか示されていない）が一次元アレイ状に收容されている。各感応体101~108は、いずれも円盤状の水晶振動子の両面に電極と分子間隔制御膜とを形成してなるものであり、両面の電極には、電圧を印加するために、発振回路201~208（図には3個のみしか示されていない）からの配線用ワイヤが接続されている。この配線用ワイヤは、スリーブ100の側面に形成された挿通孔を通して配線されており、各感応体101~108をスリーブ100内において浮いた状態に支持するための片持ち梁としての機能を果たす。

【0046】発振回路201~208は、各感応体101~108に対してそれぞれ電圧供給を行うとともに、各感応体101~108の固有振動周波数 $f_1 \sim f_8$ を測定する機能を果たす。これら周波数の測定値は、コンピュータ300にデジタルデータとして与えられる。また、図の上方に示されているように、この分子弁別装置には、弁別対象となるサンプルガスを封入したサンプルガス用ボンベ410およびその開閉を行う電磁弁420と、乾燥空気を封入した乾燥空気用ボンベ430およびその開閉を行う電磁弁440と、これらのガスをスリーブ100内に導入するための導入管450が設けられている。

【0047】ここで、スリーブ100内に設けられた8個の感応体101~108は、それぞれホスト分子の分子占有面積が異なる8種類の分子間隔制御膜を有する感応体となっている。具体的には、感応体101~108

が有する分子間隔制御膜のホスト分子占有面積は、それぞれ、0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29, 0.30, 0.31となっている。

【0048】さて、このような分子弁別装置を利用するための準備段階として、サンプルガス用ポンプ410内に特定のサンプルガスを充填し、電磁弁420を開き、このサンプルガスを導入管450を通じてスリーブ100の内部に導入し、各感応体101~108に吹き付けるようにする。このような状態において、各発振回路201~208によって検出された各周波数シフト Δf をデータとして取り込んでおくようにする。すると、1つのサンプルガスについて、図14のグラフに示すような吸着特性が得られることになる。たとえば、サンプルガスとして、 β -caryophylleneを用いた場合にはグラフAに示すような吸着特性が得られ、サンプルガスとして、 α -pineneを用いた場合にはグラフBに示すような吸着特性が得られ、サンプルガスとして、limoneneを用いた場合にはグラフCに示すような吸着特性が得られる。

【0049】このように、複数種類のガスについて得られた吸着特性をデータベースとしてコンピュータ300内に用意しておけば、未知のガスXについての弁別が可能になる。すなわち、弁別対象となる未知のガスXをサンプルガス用ポンプ410内に充填し、電磁弁420および導入管450を介して、感応体101~108に吹き付ける作業を行い、この未知のガスXについての吸着特性を求める。こうして得られた吸着特性を、コンピュータ300内にデータベースとして用意された多数の吸着特性と比較すれば、いずれのガスについての吸着特性に類似しているかを認識することができる。たとえば、未知のガスXについて得られた吸着特性が、図14に示すグラフCに類似していることが確認できれば、この未知のガスXが、limoneneであるとの弁別を行うことができる。ガスXが複数種類のガスの混合ガスであるような場合は、得られる吸着特性が個々のガスについての吸着特性を重ねた特性になるため、データベース内の吸着特性との比較処理が多少複雑になるが、原理的には、個々のガスを弁別することは可能である。

【0050】なお、スリーブ100内にサンプルガスを導入して、各感応体101~108に対する吸着処理を行った場合、各感応体上の分子間隔制御膜には、ガス分子が吸着した状態になる。しかしながら、この分子間隔制御膜に対して、洗浄用ガスを吹き付けられ、吸着していたガス分子を分子間隔制御膜から離脱させる洗浄が可能になる。乾燥空気用ポンプ430および電磁弁440は、この洗浄を行うための装置である。すなわち、電磁弁420を閉鎖し、電磁弁440を開放すると、乾燥空気用ポンプ430内の乾燥空気が電磁弁440および導入管450を介してスリーブ100内に導入され、感応体101~108に吹き付けられる。これにより、分子間隔制御膜に吸着していたガス分子は洗浄される。この

ような洗浄機能を設けておくことにより、スリーブ100内の感応体を用いて、種々のサンプルガスに関する測定を繰り返して行うことが可能になる。

【0051】以上、本発明に係る分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法およびこの方法を利用した分子弁別装置を、図示する実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではなく、この他にも種々の形態で実施可能である。特に、上述の実施形態では、LB膜として分子間隔制御膜を形成しているが、本発明に利用可能な分子間隔制御膜は、LB膜に限定されるものではなく、本発明には、この他にも種々の方法で作成された分子間隔制御膜を利用することが可能である。また、上述の実施形態では、匂い分子、ガス分子など、気体中の分子についてのふるい分けを行う例を示したが、本発明は液体中の分子についてのふるい分けにも同様に適用することが可能である。たとえば、にが味をもつ水溶液（塩酸キニーネ）と、酸味をもつ水溶液（クエン酸）と、甘味をもつ水溶液（ショ糖）とを本手法により弁別することが可能である。

【0052】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係る分子間隔制御膜による分子のふるい分け方法によれば、特定の分子に対するふるい分けを容易に行うことができるようになり、特定の分子の弁別に適した分子弁別装置を容易に作成することができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的なLB膜を形成するために、水面上に形成された単分子膜を示す概念図である。

【図2】図1に示す水面に対して、基板30を垂直に差し込むことにより、単分子膜を基板側に移しとった状態を示す概念図である。

【図3】図2に示す状態において、基板30を上方に引き上げることにより、2層目の単分子膜を形成した状態を示す概念図である。

【図4】第1層単分子膜L1~第4層単分子膜L4までの計4層を基板30上に累積させてなる一般的なLB膜の構造概念図である。

【図5】図4に示すLB膜に、ガス分子G1が吸着された状態を示す概念図である。

【図6】本発明における分子間隔制御膜として機能するLB膜を形成するために、水面上に形成されたホスト分子およびゲスト分子からなる単分子膜を示す概念図である。

【図7】第1層単分子膜L1~第4層単分子膜L4までの計4層を基板30上に累積させてなる分子間隔制御膜として機能するLB膜の構造概念図である。

【図8】図7に示す分子間隔制御膜に、ガス分子G1が吸着された状態を示す概念図である。

【図9】図7に示す分子間隔制御膜には、大きなガス分子G2は吸着されない状態を示す概念図である。

【図10】複数通りの分子間隔制御膜について分子占有面積を測定した結果を示すグラフである。

【図11】水晶振動子51の両面に銀電極52、53を形成し、発振回路60から電圧を供給することにより、水晶振動子51を固有の振動周波数 f で振動させた状態を示す図である。

【図12】本発明に係る分子間隔制御膜について、特定のガス分子の吸着特性を調べた結果を示すグラフである。

【図13】分子間隔制御膜を構成する単分子層の累積層数が吸着特性にどのような影響を与えるかを調べる実験結果を示すグラフである。

【図14】互いにホストの分子占有面積が異なる分子間隔制御膜がそれぞれ表面に形成された複数通りの水晶振動子を用いて、3種類のガス分子についての吸着特性を調べた結果を示すグラフである。

【図15】複数の感応体を備えた分子弁別装置の一実施形態を示す構成図である。

【符号の説明】

10…ホスト分子
11…分子の頭部
12…分子の軸部

20…LB膜作成用の水相

30…基板

40…ゲスト分子

51…円盤状の水晶振動子

52、53…銀電極

60…発振回路

100…スリーブ

101～103…感応体

201～203…発振回路

300…コンピュータ

410…サンプルガス用ボンベ

420…電磁弁

430…乾燥空気用ボンベ

440…電磁弁

450…導入管

f 、 $f_1 \sim f_3$ …水晶振動子の振動周波数

G1、G2…ガス分子

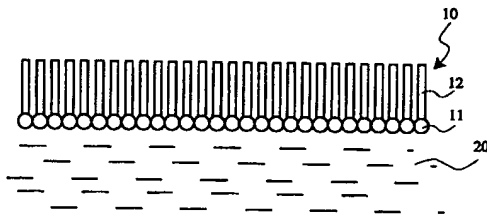
L1…第1層単分子膜

L2…第2層単分子膜

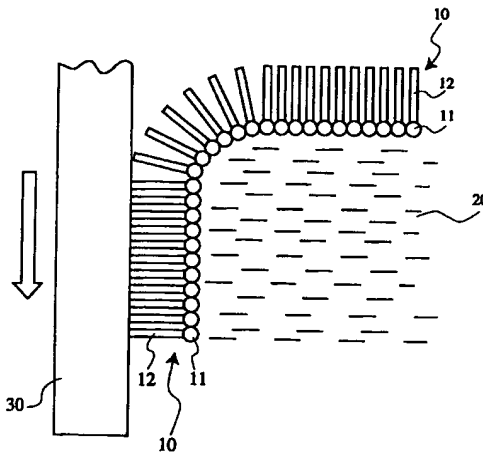
L3…第3層単分子膜

L4…第4層単分子膜

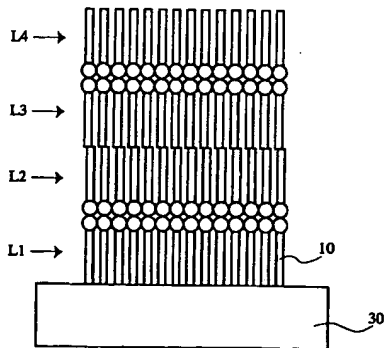
【図1】



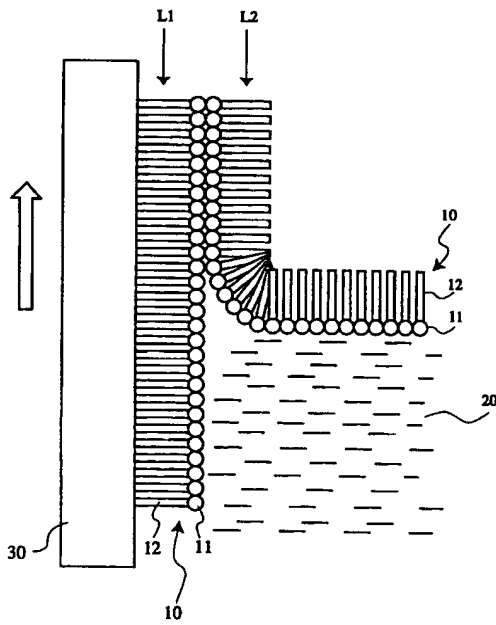
【図2】



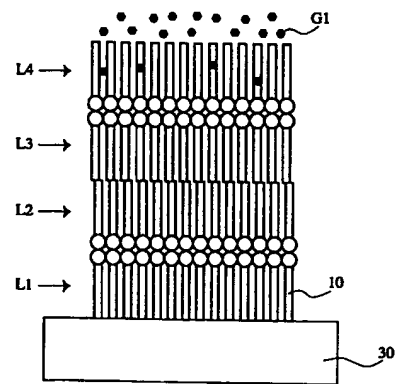
【図4】



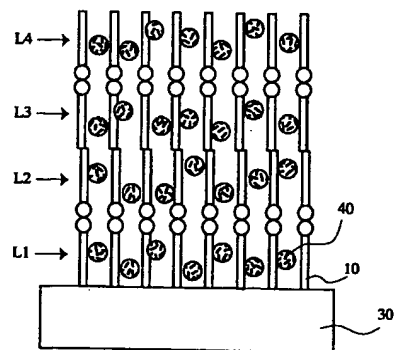
【図3】



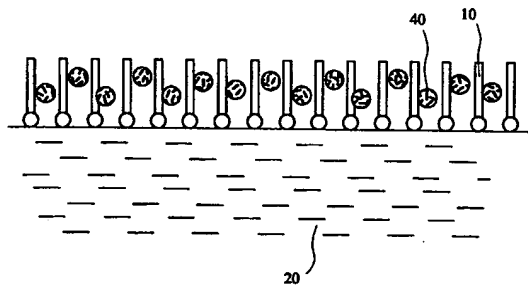
【図5】



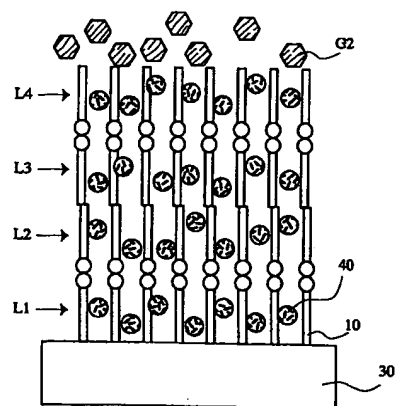
【図7】



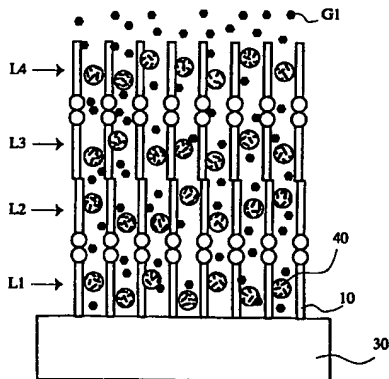
【図6】



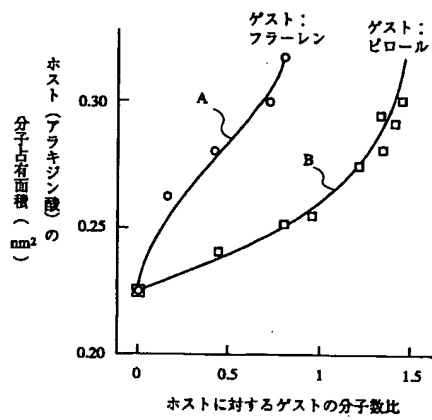
【図9】



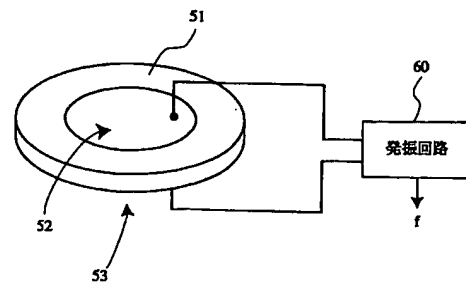
【図8】



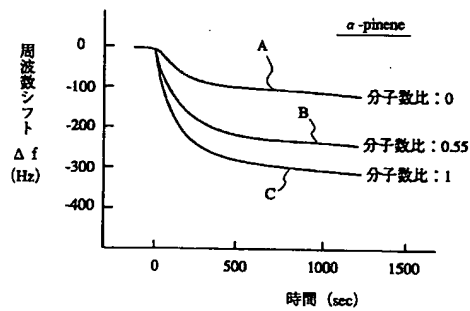
【図10】



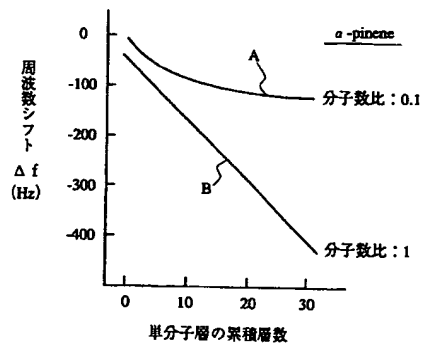
【図11】



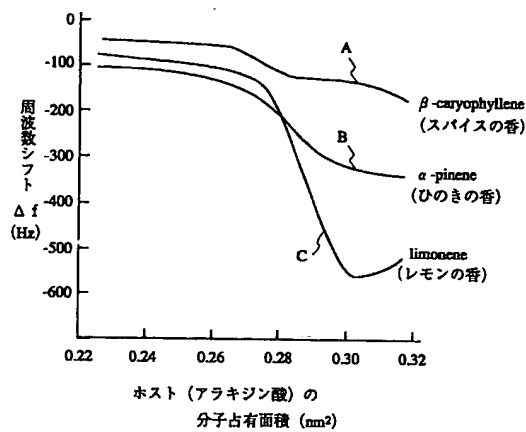
【図12】



【図13】



【図14】



【図15】

